



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110215902 A

(43)申请公布日 2019.09.10

(21)申请号 201910457176.2

C02F 1/28(2006.01)

(22)申请日 2019.05.29

C02F 101/20(2006.01)

(71)申请人 贵州省材料产业技术研究院

地址 550014 贵州省贵阳市白云区白金大道3491号贵州科学城材料2号楼

申请人 贵州欧博高科环保科技有限公司
中国科学院地球化学研究所

(72)发明人 徐国敏 张华 黄国培 薛斌
张兵兵 杨照 陆永兴 滕东晔

(74)专利代理机构 北京格旭知识产权代理事务所(普通合伙) 11443

代理人 雒纯丹 冉晶

(51)Int.Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

硅烷改性生物炭及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种硅烷改性生物炭及其制备方法和应用。所述硅烷改性生物炭通过将硅烷改性剂在超临界流体介质中接枝到生物炭得到。以超临界流体介质为反应介质,在生物炭表面接枝具有不同官能团结构的硅烷改性剂,不仅能增加生物炭表面吸附活性位点,提高生物炭材料的吸附能力,而且所含有的官能团能与重金属离子发生螯合反应,提高生物炭的重金属吸附稳定性。本发明的改性生物炭对重金属离子具有较好的吸附效率和吸附稳定性,在环保领域有广泛的应用前景。在绿色溶剂超临界流体介质中对生物炭进行改性,大大减少有机溶剂的使用,工艺简单,环境友好、成本低廉、易于实现规模化推广应用。

1. 一种硅烷改性生物炭,其特征在于,所述改性生物炭通过将硅烷改性剂在超临界流体介质中接枝到生物炭得到。

2. 根据权利要求1所述的硅烷改性生物炭,其中,所述硅烷改性剂含有下述通式(1)所示的硅烷偶联剂:



式中, n 为0-3中的整数, X 选自氯基、甲氧基、乙氧基和乙酰氧基中的一种或两种以上, Y 选自乙烯基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基和脲基中的一种。

3. 根据权利要求2所述的硅烷改性生物炭,其中, n 为1-2, X 选自甲氧基或乙氧基, Y 选自氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基和巯基中的一种;优选的是, Y 选自氨基或巯基,进一步优选的是, Y 选自巯基。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的硅烷改性生物炭,其中,所述超临界流体介质选自超临界水、超临界二氧化碳和超临界甲醇中的一种或两种以上,优选的是,所述超临界流体介质为超临界二氧化碳。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的硅烷改性生物炭,其中,所述生物炭选自秸秆类生物炭、壳类生物炭、木质类生物炭、烟杆生物炭和松塔生物炭中的一种或两种以上,优选的是,所述生物炭为烟杆生物炭。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的硅烷改性生物炭,其中,所述改性生物炭表面含有羟基、羧基、乙烯基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基和脲基中的一种或两种以上;优选的是,所述改性生物炭表面含有氨基和/或巯基,进一步优选的是,所述改性生物炭表面含有巯基。

7. 一种权利要求1-6任一项所述硅烷改性生物炭的制备方法,包括将水解的硅烷改性剂与生物炭加入到超临界流体中进行接枝反应。

8. 权利要求7所述的制备方法,其中,所述硅烷改性剂的质量与所述生物炭的质量比为1~10:100,优选为2~7:100;进一步优选为4~5:100。

9. 权利要求7或8所述的制备方法,其中,所述接枝反应的压力为10~35MPa,优选15~30MPa,进一步优选20~30Mpa。

10. 权利要求7-9任一项所述的制备方法,其中,所述超临界流体中的搅拌速率为100~200r/min,优选的是100~180r/min,进一步优选的是150~180r/min。

11. 权利要求7-10任一项所述的制备方法,其中,所述接枝反应的温度为40~70℃,优选40~60℃。

12. 权利要求7-11任一项所述的制备方法,其中,所述接枝反应的时间为1~5h,优选1~3h。

13. 权利要求7-12任一项所述的制备方法,其中,所述水解的硅烷改性剂通过将硅烷改性剂在醇水质量比为7~9:3~1的溶液中水解得到,优选的是,水解时间为2~3小时。

14. 根据权利要求13所述的制备方法,其中,所述溶液pH为3-6,优选4-5。

15. 根据权利要求7-14任一项所述的制备方法,不经过强酸或者强碱化学处理。

16. 权利要求1-6任一项所述的硅烷改性生物炭或权利要求7-15任一项的制备方法制备得到的硅烷改性生物炭在吸附领域的应用;优选的是,在去除水体中重金属离子方面的应用;进一步优选的是,所述重金属离子为汞离子、镉离子和铅离子中的一种或两种以上。

硅烷改性生物炭及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及环境功能材料领域,特别涉及一种利用超临界二氧化碳改性生物炭的方法及材料和应用。

背景技术

[0002] 生物炭是利用生物残体在缺氧情况下,经高温慢热解产生的一类难溶的、稳定的、高度芳香化的、富含碳素的固态物,有较大的比表面积与较强的离子交换能力,可以有效吸附环境中的重金属和有机污染物等,在环保、农业等领域具有明显的优势和巨大的应用潜力,已成为当前研究的热点之一。

[0003] 由于生物炭本身表面官能团和吸附位点有限,对重金属的吸附选择性差,故其对重金属和有机污染物等的吸附性能和吸附稳定性受到极大的限制,难以满足越来越高的应用要求,因此,对生物炭进行改性研究具有重要的实际意义。当前对生物炭的改性,主要是在生物炭表面负载铁或接枝一些巯基、疏基、壳聚糖等活性官能团(如申请公布号为CN 106925221 A、CN 107459992 A、CN 107459992 A、CN107236545 A的专利),可以有效提高重金属的吸附能力和吸附稳定性。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:目前生物炭改性的方法均需用到强酸、强碱等化学危险品,易产生二次污染,并且添加量较大,推广应用受到限制。另外,目前得到的改性生物炭对于重金属的吸附性能较低,吸附稳定性较差。

[0005] 本发明人为解决上述技术问题发现,硅烷改性剂是一类含有能水解的硅烷氧基和能与重金属离子发生反应的活性官能团(如氨基、环氧基团、巯基基团等)常用改性剂。其水解形成的硅醇基,能增加生物炭表面的吸附活性位点,同时水解的硅醇基也能与生物炭表面羟基发生反应,使其表面接枝上能与重金属离子发生反应的官能团,牢牢固定重金属,从而显著提高生物炭的重金属吸附稳定性。

[0006] 如果让硅烷改性剂与生物炭在通常的环境中反应,硅烷改性剂很难到达生物炭的小孔中,因此生物炭上能够成功改性的位点较少。而利用超临界二氧化碳流体($Sc-CO_2$)能溶解大多数物质的特性,通过超临界流体携带水解的硅烷改性剂渗透进入生物炭各个部分,使硅烷改性剂与生物炭表面发生反应,以 $Sc-CO_2$ 为反应介质,在生物炭表面接枝具有不同官能团结构的硅烷改性剂,以调控生物炭的表面性质,增加生物炭表面吸附活性位点,提高生物炭材料的吸附能力和吸附稳定性。

[0007] 具体来说,本发明提出了如下技术方案:

[0008] 一方面,本发明提供了一种硅烷改性生物炭,所述改性生物炭通过将硅烷改性剂在超临界流体介质中接枝到生物炭得到。

[0009] 优选的是,上述的硅烷改性生物炭,其中,所述硅烷改性剂含有下述通式(1)所示的硅烷偶联剂:

[0010] $Y(CH_2)_nSiX_3$ (1)

[0011] 式中, n 为0-3中的整数, X 选自氯基、甲氧基、乙氧基和乙酰氧基中的一种或两种以上, Y 选自乙烯基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基和脲基中的一种。

[0012] 优选的是, 上述的硅烷改性生物炭, 其中, n 为1-2, X 选自甲氧基或乙氧基, Y 选自氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基和巯基中的一种; 优选的是, Y 选自氨基或巯基, 进一步优选的是, Y 选自巯基。

[0013] 优选的是, 上述的硅烷改性生物炭, 其中, 所述超临界流体介质选自超临界水、超临界二氧化碳和超临界甲醇中的一种或两种以上, 优选的是, 所述超临界流体介质为超临界二氧化碳。

[0014] 优选的是, 上述的硅烷改性生物炭, 其中, 所述生物炭选自秸秆类生物炭、壳类生物炭、木质类生物炭、烟杆生物炭和松塔生物炭中的一种或两种以上, 优选的是, 所述生物炭为烟杆生物炭。

[0015] 优选的是, 上述的硅烷改性生物炭, 其中, 所述改性生物炭表面含有羟基、羧基、乙烯基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基和脲基中的一种或两种以上; 优选的是, 所述改性生物炭表面含有氨基和/或巯基, 进一步优选的是, 所述改性生物炭表面含有巯基。

[0016] 另一方面, 本发明提供了上述硅烷改性生物炭的制备方法, 包括将水解的硅烷改性剂与生物炭加入到超临界流体中进行接枝反应。

[0017] 优选的是, 上述的制备方法, 其中, 所述硅烷改性剂的质量与所述生物炭的质量比为1~10:100, 优选为2~7:100; 进一步优选为4~5:100。

[0018] 优选的是, 上述的制备方法, 其中, 所述接枝反应的压力为10~35MPa, 优选15~30MPa, 进一步优选20~30MPa。

[0019] 优选的是, 上述的制备方法, 其中, 所述超临界流体中的搅拌速率为100~200r/min, 优选的是100~180r/min, 进一步优选的是150~180r/min。

[0020] 优选的是, 上述的制备方法, 其中, 所述接枝反应的温度为40~70℃, 优选40~60℃。

[0021] 优选的是, 上述的制备方法, 其中, 所述接枝反应的时间为1~5h, 优选1~3h。

[0022] 优选的是, 上述的制备方法, 其中, 所述水解的硅烷改性剂通过将硅烷改性剂在醇水质量比为7~9:3~1的溶液中水解得到, 优选的是, 水解时间为2~3小时。

[0023] 优选的是, 上述的制备方法, 其中, 所述溶液pH为3-6, 优选4-5。

[0024] 优选的是, 上述的制备方法, 不经过强酸或者强碱化学处理。

[0025] 另一方面, 本发明提供了硅烷改性生物炭在吸附领域的应用; 优选的是, 在去除水体中重金属离子方面的应用; 进一步优选的是, 所述重金属离子为汞离子、镉离子和铅离子中的一种或两种以上。

[0026] 本发明的有益效果包括:

[0027] 本发明所采用的超临界流体改性技术反应工艺条件适中, 方法简单、环境友好、成本低廉, 可大大降低有机溶剂的用量, 易于实现工业化推广应用。

[0028] 本发明所制备的改性生物炭表面具有丰富的官能团, 其含有的活性官能团对重金属离子具有明显的配合作用, 显著提高生物炭的吸附稳定性, 在环保领域有广阔的应用前景。

[0029] 下面结合附图和各个具体实施方式,对本发明及其有益技术效果进行详细说明,其中:

附图说明

[0030] 图1为实施例1~实施例5制备得到的改性生物炭(BC1~BC5)以及比较例1(BC)的傅里叶红外光谱(FTIR)曲线;

[0031] 图2为实施例1~实施例5制备得到的改性生物炭(BC1~BC5)以及比较例1(BC)对汞离子重复吸附性能柱状图。

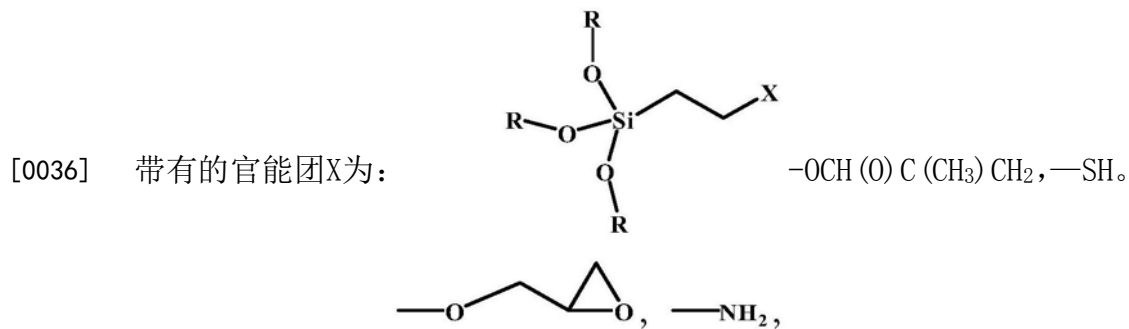
具体实施方式

[0032] 如上所述,本发明的目的在于提供一种工艺简单、环境友好、成本低廉、易于推广应用的硅烷改性生物炭复合材料制备方法,开发一种吸附性能好、吸附稳定性优异的改性生物炭复合材料,以克服现有技术存在的不足。

[0033] 本发明优选的技术方案中,所述硅烷改性生物炭的制备方法包括硅烷改性剂先水解,然后将水解的硅烷改性剂与生物炭加入到超临界流体中进行接枝反应。以 Sc-CO_2 为反应介质,在生物炭表面接枝具有不同官能团结构的硅烷改性剂,不仅能增加生物炭表面吸附活性位点,提高生物炭材料的吸附能力,而且所含有的官能团能与重金属离子发生螯合反应,提高生物炭的重金属吸附稳定性。

[0034] 本发明优选的技术方案中,按生物炭的重量比计算,取1~10%wt硅烷改性剂分散于7~9:3~1的乙醇和水的混合溶液中水解1~5h,并用醋酸调节PH值为3~6,然后将水解的硅烷改性剂与生物炭加入到 Sc-CO_2 反应釜中,在搅拌速率为100~200r/min、反应温度为40~60℃、反应压力为10MPa~30Mpa下反应1~5h后取出反应物,用去离子水反复洗涤,采用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭。

[0035] 所述硅烷改性剂结构为:



[0037] 所述生物炭为秸秆类生物炭、壳类生物炭、木质类生物炭、烟杆生物炭、松塔生物炭中的一种及其复合物。

[0038] 本发明还提供一种利用上述制备方法所制备的改性生物炭在去除水体中重金属离子的应用。

[0039] 优选的,所述应用为去除水体中的重金属汞离子和镉离子,具体包括如下步骤:取所述改性生物炭加入到浓度为10~800 $\mu\text{g/mL}$ 的氯化汞或氯化镉水溶液中,室温条件下振荡反应。当改性生物炭在达到饱和吸附量后,将其干燥后可重复使用。

[0040] 上述的应用,进一步地,所添加的改性生物炭质量与水溶液体积比为1~5mg/mL,优

选1mg/mL。

[0041] 下面通过具体实施例来说明本发明的制备方法及得到的改性生物炭。

[0042] 下面实施例中所用各试剂和仪器来源如下,本文未记载的试剂或仪器或操作步骤均是本领域普通技术人员可常规确定的内容:

[0043] 表1实施例所用试剂和仪器

[0044]

试剂/仪器	型号	厂家
γ -氨丙基三乙氧基硅烷	KH550	广州市中杰化工科技有限公司
γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷	KH560	广州市中杰化工科技有限公司
γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷	KH570	广州市中杰化工科技有限公司
γ -(甲基丙烯酰氧)丙基二乙氧基硅烷	KH573	广州市中杰化工科技有限公司

[0045]

γ -(巯基丙基)三甲氧基硅烷	KHK590	广州市中杰化工科技有限公司
烟杆生物炭		贵州时科金年生物科技有限公司
Sc-CO ₂ 反应釜	GSH	泰兴市兴建化工机械有限公司
真空干燥箱	台式真空干燥箱 DZF-6020	无锡玛瑞特科技有限公司
DMA-80 测汞仪	DMA-80	北京莱伯泰科仪器股份有限公司

[0046] 实施例1

[0047] 取5g的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)分散于10mL乙醇和水(7:3)的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将水解的硅烷改性剂溶液与100g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速率为180r/min、反应温度为40℃、反应压力为20MPa下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭BC1。

[0048] 实施例2

[0049] 取5g的 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)分散于10mL乙醇和水(7:3)的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将水解的硅烷改性剂溶液与100g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速率为180r/min、反应温度为40℃、反应压力为20MPa下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭BC2。

[0050] 实施例3

[0051] 取5g的 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)分散于10mL乙醇和水(7:3)的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将水解的硅烷改性剂溶液与100g烟

杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速率为180r/min、反应温度为40℃、反应压力为20MPa下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭BC3。

[0052] 实施例4

[0053] 取2g的 γ - (甲基丙烯酰氧) 丙基二乙氧基硅烷 (KH573) 分散于10mL乙醇和水 (7:3) 的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将水解的硅烷改性剂溶液与100g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速率为180r/min、温度为40℃、压力为20MPa下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭BC4。

[0054] 实施例5

[0055] 取5g的 γ - (巯基丙基) 三甲氧基硅烷 (KHK590) 分散于10mL乙醇和水 (7:3) 的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将水解的硅烷改性剂溶液与100g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速率为180r/min、温度为40℃、压力为20MPa下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭BC5。

[0056] 实施例6

[0057] 取5g的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 分散于10mL乙醇和水 (7:3) 的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将水解的硅烷改性剂溶液与100g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速率为100r/min、反应温度为40℃、反应压力为20MPa下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭BC6。

[0058] 实施例7

[0059] 取5g的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 分散于10mL乙醇和水 (7:3) 的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将水解的硅烷改性剂溶液与100g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速率为150r/min、反应温度为40℃、反应压力为20MPa下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭BC7。

[0060] 实施例8

[0061] 取5g的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 分散于10mL乙醇和水 (7:3) 的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将水解的硅烷改性剂溶液与100g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速率为180r/min、反应温度为40℃、反应压力为10MPa下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭BC8。

[0062] 实施例9

[0063] 取5g的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 分散于10mL乙醇和水 (7:3) 的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将水解的硅烷改性剂溶液与100g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速率为180r/min、反应温度为40℃、反应压力为30MPa下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到改性生物炭BC9。

[0064] 比较例1

[0065] 未经改性的烟杆生物炭 (BC)。

[0066] 比较例2

[0067] 取5g的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 分散于1000mL乙醇和水 (7:3) 的混合溶液中,并用醋酸调节PH值至4,水解2小时,然后将100g烟杆生物炭加入到上述水解溶液中,在温度为40℃下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤,并用真空干燥箱干燥后得到

改性生物炭CBC。

[0068] 比较例2用到了1000ml乙醇和水的混合溶液,远远超过实施例用量,这是由于超临界二氧化碳工艺中,超临界二氧化碳主要起到溶剂的作用,但溶液法中,溶液需要作为反应介质,生物炭需要完全浸润在溶剂中才能反应均匀。由此对比,还可以看出来,超临界二氧化碳工艺相对溶液法,可以大大降低有机溶剂的使用量。

[0069] 红外光谱分析

[0070] 将实施例1-5的改性生物炭和比较例1的生物炭分别进行了红外光谱测试,图1为改性前后生物炭的傅里叶红外光谱 (FTIR) 曲线,由图1可知,改性生物炭相对未改性的生物炭增加了 1510cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰、 1412cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰、 1090cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,表明硅烷改性剂已成功接枝到生物炭表面。

[0071] 吸附性能和吸附稳定性测试

[0072] 步骤(1)称取10mg所述改性生物炭(实施例1-9的改性生物炭和比较例1-2的生物炭)分别加入到10mL浓度为 $400\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氯化汞水溶液中,室温条件下在摇床上振荡反应3h,使改性生物炭对汞离子的吸附达到平衡,过滤后,取10uL滤液在DMA-80测汞仪上测试水溶液中汞离子的浓度,计算改性生物炭对汞离子的饱和吸附量,从而判断吸附性能。饱和吸附量是吸附试验中,吸附剂对溶液中重金属离子吸附达到动态平衡后(吸附剂上吸附位点的吸附量等于脱附量)的吸附量,其结果如表2中所示。

[0073] 步骤(2)将上述步骤(1)吸附了重金属离子的改性生物炭,用去离子水反复洗涤,并在50度烘箱中干燥5h,得到吸附了汞离子的改性生物炭,然后将干燥后的改性生物炭加入到10mL pH为4-5的醋酸水溶液中,并在摇床上振荡24h进行解析反应,取10uL解析后的水溶液在DMA-80测汞仪测试水溶液中汞离子的浓度,从而判断吸附稳定性,其结果汇总到表2中酸性溶洗液中 Hg^{2+} 的含量一列。

[0074] 表2为改性前后生物炭的结构参数及其对重金属作用稳定性改性烟杆生物炭的结构参数。表2中,接枝率是采用热重分析仪(TGA,Q50,美国)测试并根据其失重率计算得到;比表面积、孔容积和孔径通过比表面积和孔隙度分析仪(BET/BJH,NOVA-1000e,美国)测试得到。

[0075] 表2改性生物炭的结构参数

[0076]

样品名称	接枝率, %	比表面积, m ² /g	孔容积, cm ³ /g	孔径,g/m ²	Hg ²⁺ 的饱和吸 附量, mg/g	酸性溶洗液中 Hg ²⁺ 的含量, ng
BC	0	115.09	0.097	15.483	308.35	1.2087
CBC	8.21	72.74	0.062	15.372	312.84	0.9418
BC1	15.11	51.505	0.077	15.553	358.35	0.8365
BC2	12.03	98.28	0.096	15.476	320.00	1.8482
BC3	17.87	102.40	0.098	15.499	352.36	1.5111
BC4	17.87	64.78	0.116	15.551	351.14	1.0075
BC5	18.45	71.38	0.073	15.486	395.01	0.1874
BC6	10.64	70.245	0.092	15.461	315.38	1.0832
BC7	13.53	69.130	0.083	15.566	342.14	0.9837
BC8	13.65	69.766	0.053	15.467	344.23	0.9632
BC9	17.28	36.646	0.061	15.589	376.59	0.7751

[0077] 由表2可知,接枝了硅烷改性剂后,生物炭的比表面积和孔容积均降低,但材料的饱和吸附量得到改善。通过酸性溶洗液中Hg²⁺的含量可以看出,氨基和巯基改性的生物炭对Hg²⁺的吸附稳定性明显提高,尤其是巯基改性的生物炭,酸性溶洗液中Hg²⁺的含量仅为0.1874,仅为未改性生物炭的15.50%,表明巯基改性的生物炭,其吸附稳定性相对未改性生物炭提高了84.5%。通过BC1,BC6和BC7的比较可以看出,提高搅拌速率,有助于硅烷改性剂接枝到生物炭上,提高饱和吸附量。通过比较BC1,BC8和BC9可以看出,提高反应压力,同样有助于硅烷改性剂接枝到生物炭上,提高饱和吸附量。通过BCB可以看出,未在超临界流体介质中进行接枝反应得到的改性生物炭接枝率和饱和吸附量均较低。

[0078] 重复吸附循环测试

[0079] 将10mg改性生物炭(实施例1-5的改性生物炭和比较例1的生物炭)分别加入到10mL浓度为500μg/mL的氯化汞水溶液中,室温条件下在摇床上振荡反应3h,使改性生物炭对汞离子的吸附达到平衡,过滤后,取10uL滤液在DMA-80测汞仪上测试水溶液中汞离子的浓度,计算改性生物炭对汞离子的饱和吸附量。然后将吸附了重金属离子的改性生物炭在50度烘箱中干燥12h后,再加入到10mL浓度为500μg/mL的氯化汞水溶液中,室温条件下在摇床上振荡反应3h,达到吸附平衡过滤后,取10uL溶液在DMA-80测汞仪上测试水溶液中汞离子的浓度,计算改性生物炭的吸附率和吸附量。重复4次该过程,评价改性生物炭的使用寿命。

[0080] 结果如图2(改性生物炭对汞离子重复吸附性能柱状图)所示,由图可知,未改性生物炭经过4次重复吸附后,吸附量降低了25.18%,而改性后的生物炭,经过4次重复吸附后,

吸附量分别降低了18.20%、20.99%、22.20%、21.03%、21.31%，均小于未改性的生物炭，表明经硅烷改性后，延长了生物炭的使用寿命，尤其是氨基改性的生物炭。

[0081] 在上述吸附性能和吸附稳定性评价结果中，仅列出了改性生物炭对 Hg^{2+} 的吸附性能和吸附稳定性；在对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能和吸附稳定性研究中，也发现类似的结果。

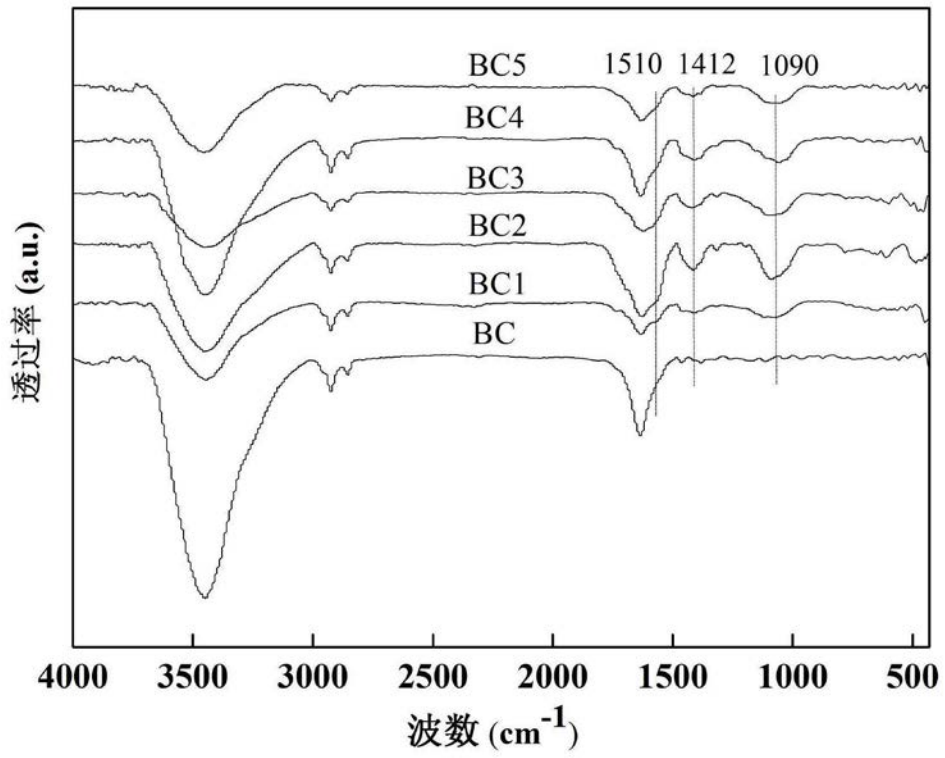


图1

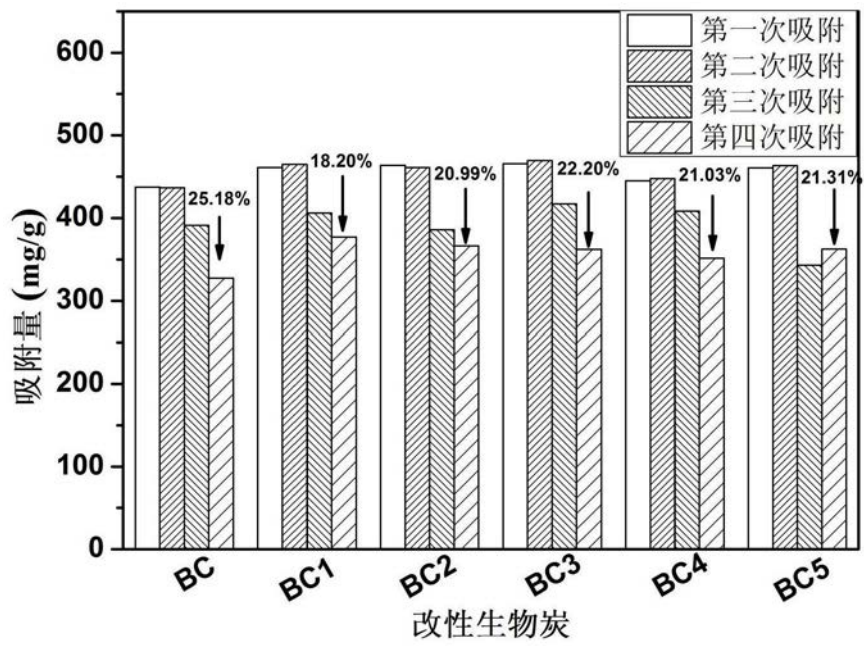


图2